

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-335559

(43)Date of publication of application : 07.12.1999

(51)Int.Cl.

C08L 81/02
 C08G 75/02
 C08K 3/00
 C08K 7/14
 H01R 13/46
 // C08J 5/00

(21)Application number : 10-146774

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD
 IDEMITSU PETROCHEM CO LTD
 PETROLEUM ENERGY CENTER
 FOUND

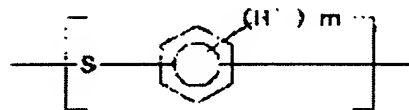
(22)Date of filing : 28.05.1998

(72)Inventor : OKAMOTO MASAYA
 CHIGA MINORU
 SUGA KOICHI
 SEKI KENJI

(54) POLYARYLENESULFIDE RESIN COMPOSITION, FORMED ITEM AND CONNECTOR THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which shows less generation of burr and excellent flowability and moldability by making the composition contain a polyarylenesulfide and an inorganic filler and have a burr amount of not more than a specific value and a spiral flow length of not less than a specific value.
 SOLUTION: A resin composition of the present invention contains 20-90 wt.% of a polyarylenesulfide, 80-10 wt.% of an inorganic filler such as a glass fiber and the like further a coupling agent such as an aminosilane-based coupling agent and the like and shows a burr length of not more than 120 μm , a weld strength of not less than 50 Mpa and a 1 mm-thick spiral flow length of not less than 100 mm. The polyarylenesulfide contains a repeated unit represented by formula of not less than 70 mol.% and satisfies the following relations: melt viscosity of 20-1,500 Pa.s, an index of branch N ($N \geq 0.3 \times \log_{10}(\eta\text{m}) + 0.5$, $N \geq 10$), bending strength F (Pa.s) ($F \geq 57 \times \log_{10}(\eta\text{m}) - 60$, $F \geq 40$ wherein ηm is a melt viscosity: Pa.s, R' is an 1-5 C alkyl, alkoxy, phenyl group or the like and m is 0-4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of
 rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335559

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 L 81/02		C 0 8 L 81/02
C 0 8 G 75/02		C 0 8 G 75/02
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00
7/14		7/14
H 0 1 R 13/46	3 0 1	H 0 1 R 13/46 3 0 1 B
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平10-146774

(22) 出願日 平成10年(1998)5月28日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(71) 出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター

東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

(72) 発明者 岡本 正哉

千葉県市原市姉ヶ海岸1番地1

(74) 代理人 弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物並びにそれからなる成形体及びコネクタ

(57) 【要約】

【課題】 成形時にバリ発生量が極めて少なく、機械的物性に優れる上に、流動成形性に優れるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリアリーレンスルフィド20～90重量%と無機フィラー80～10重量%とからなり、バリが120μm以下、ウエルド強度50MPa以上かつ厚み1mmのスパイラルフロー長さが100mm以上である。ポリアリーレンスルフィドは特定の分岐度指数と曲げ強度を有することが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアリーレンスルフィド(A):20~90wt%と無機フィラー(B):80~10wt%とからなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、バリ量が120 μ m以下であり、ウエルド強度が50MPa以上であり、かつ厚み1mmのスパイラルフロ

ー長さが100mm以上であることを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアリーレンスルフィド(A)が下記式(1)~(4)を満たす請求項1記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

$$N \geq 0.3 \times \log_{10}(\eta_s) + 0.5 \quad \dots (1)$$

$$N \geq 1.10 \quad \dots (2)$$

$$F \geq 57 \times \log_{10}(\eta_s) - 60 \quad \dots (3)$$

$$F \geq 40 \quad \dots (4)$$

【上記各式において、Nは分岐度指数、 η_s は溶解粘度(単位:Pa \cdot s)、Fは曲げ強度(単位:MPa)である。】

【請求項3】 ポリアリーレンスルフィド(A)の溶解粘度 η_s が20~1500Pa \cdot sである請求項1または2に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項4】 無機フィラーがガラス繊維である請求項1~3のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる成形体。

【請求項6】 請求項1~4のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物からなるコネクター。

【請求項7】 請求項1記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を製造するためのポリアリーレンスルフィド樹脂(A)であって、下記式(1)~(4)を満たすポリアリーレンスルフィド樹脂。

$$N \geq 0.3 \times \log_{10}(\eta_s) + 0.5 \quad \dots (1)$$

$$N \geq 1.10 \quad \dots (2)$$

$$F \geq 57 \times \log_{10}(\eta_s) - 60 \quad \dots (3)$$

$$F \geq 40 \quad \dots (4)$$

【上記各式において、Nは分岐度指数、 η_s は溶解粘度(単位:Pa \cdot s)、Fは曲げ強度(単位:MPa)である。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリアリーレンスルフィド(以下PASとすることがある)と無機フィラーからなる樹脂組成物並びにそれからなる成形体及びコネクターに関する。さらに詳しくは、成形時にバリ発生量が極めて少なく、ウエルド強度に優れる上に、流動成形性に優れるポリアリーレンスルフィドと無機フィラーからなる樹脂組成物並びにそれからなる成形体及びコネクターに関する。

【0002】

【従来の技術】PASは、機械的強度、耐熱性、耐薬品性等に優れるエンジニアリングプラスチックとして知られ、PASと無機フィラーを混練した樹脂組成物を成形した成形品は様々な用途に用いられている。しかしながら、上記の樹脂組成物の成形においては、バリが発生するという欠点があることが指摘されてきた。

【0003】かかるバリ量の低減方法として、様々な方法が提案されている。例えば、熱架橋により分岐を多く導入する方法があるが、この場合、バリ量は低減するものの機械的物性が低下し、分解ガスが発生したりするおそれがあった(特開昭64-9266号公報)。また、熱架橋PASの欠点を補うべく、トリクロロベンゼン等の分岐剤を反応系に添加した後、縮重合させて得られた分岐PAS(特開昭51-144497号公報等)が提案されたが、その強度は熱架橋PASに比べると向上したものの、直鎖状PASに比べると劣り、低バリ性及び高強度を必要とされる分野での使用は躊躇されることがあった。

【0004】更に、PASの縮重合が完了するに至る約75分までの間に分岐剤を添加して重縮重合させて得られた分岐PAS(特開昭55-28217号公報)が提案されているが、前記同様の問題があった。他に、他の樹脂と複合化したり(特開平4-213357号公報等)、共重合させたり(特開平8-134352号公報等)、ポリアリーレンスルフィドを変性させたり(特開平5-170908号公報等)する技術も提案されているが、これらによっても低バリ性と高強度を十分に満足する技術とは言えなかった。

【0005】また、上記の樹脂組成物においてはバリが発生するという欠点の他に、ウエルド強度が低いことや、流動性が低下するといった課題に対する改善が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、成形時にバリ発生量が極めて少なく、ウエルド強度に優れる上に、流動成形性に優れるポリアリーレンスルフィドと無機フィラーからなる樹脂組成物並びにそれからなる成形体及びコネクターを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題につき鋭意検討した結果、成形時にバリ発生量が極めて少なく、ウエルド強度に優れる上に、流動成形性に優れるポリアリーレンスルフィドと無機フィラーからなる樹脂組成物を見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、下記に記載のPASと無機フィラーからなる樹脂組成物並びにそれからなる成形体及びコネクターを提供するものである。

1. ポリアリーレンスルフィド(A):20~90w

t%と無機フィラー(B):80~10wt%とからなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、バリ量が120μm以下であり、ウエルド強度が50MPa以上であり、かつ厚み1mmのスパイラルフロー長さが100mm以上であることを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

2. ポリアリーレンスルフィド(A)が下記式(1)~(4)を満たす上記1記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【0009】

$$N \geq 0.3 \times \log_{10}(\eta_s) + 0.5 \quad \dots (1)$$

$$N \geq 1.10 \quad \dots (2)$$

$$F \geq 57 \times \log_{10}(\eta_s) - 60 \quad \dots (3)$$

$$F \geq 40 \quad \dots (4)$$

〔上記各式において、Nは分岐度指数、 η_s は熔融粘度(単位:Pa·s)、Fは曲げ強度(単位:MPa)である。〕

3. ポリアリーレンスルフィド(A)の熔融粘度 η_s が20~1500Pa·sである上記1または2に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

4. 無機フィラーがガラス繊維である上記1~3のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

5. 上記1~4のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる成形体。

6. 上記1~4のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物からなるコネクタ。

7. 上記1記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を製造するためのポリアリーレンスルフィド樹脂(A)であって、下記式(1)~(4)を満たすポリアリーレンスルフィド樹脂。

【0010】

$$N \geq 0.3 \times \log_{10}(\eta_s) + 0.5 \quad \dots (1)$$

$$N \geq 1.10 \quad \dots (2)$$

$$F \geq 57 \times \log_{10}(\eta_s) - 60 \quad \dots (3)$$

$$F \geq 40 \quad \dots (4)$$

〔上記各式において、Nは分岐度指数、 η_s は熔融粘度(単位:Pa·s)、Fは曲げ強度(単位:MPa)である。〕

上記樹脂組成物におけるバリ、ウエルド強度及びスパイラルフロー長さとは、下記のものを用いる。

・バリ

バリとは、成形用金型のキャビティ部において、その組合せ部の隙間から熔融した成形材料が流出した部分が、そのまま成形品に付着したものをいう。このバリが少ないほど成形性が優れている。なお、バリ量は下記(a)に記載の方法により評価する。

【0011】(a)バリ量は、株式会社日本製鋼所製J50EP:50トン射出成形機を用い、バリ評価用金型(この金型のキャビティはUL燃焼試験片形状をしており、サイズは127×12.7×3.18mmであ

り、流動末端に厚み10μmのガス抜き溝が設けてある)を用いて、樹脂温度=320℃、金型温度=135℃にて樹脂組成物を充填し、バリのない成形体を得るまでは速度制御、その後保圧制御(設定圧力20%)する成形条件で樹脂組成物を成形した際に前記溝に流出したバリ長さの平均値をバリ量とする。

・ウエルド強度

ウエルド強度とは、射出成形又は押し出し成形により樹脂を成形するときに、熔融した樹脂が2つ以上の流れで接合するときに行ける部分(ウエルド部)の強度をいう。この値が大きいほど機械的特性が優れている。なお、ウエルド強度は下記(b)に記載の方法により評価する。

【0012】(b)ウエルド強度は、株式会社日本製鋼所製J50EP:50トン射出成形機を用い、ASTM規格(D-638)のダンベル試験片金型を用い、ダンベルのチェック固定部より2点ゲートで樹脂組成物を入れ、樹脂温度=320℃、金型温度=135℃とし、樹脂流動端の一部がぶつかり合うまでは速度制御(速度30%)、それ以後は保圧制御(保圧設定30%)する成形条件でダンベル中央部にウエルドを発生させて試験片を作成し、ASTM(D-638)に準拠して引張試験を行ない、破断強度の値をウエルド強度とする。

・スパイラルフロー長さ

スパイラルフロー長さとは、射出成形機にて、スパイラルフロー金型を用いて、樹脂を射出したとき樹脂が流動した距離をいう。この値が大きいほど流動性が優れている。なお、スパイラルフロー長さは下記(c)に記載の方法により評価する。

【0013】(c)スパイラルフロー長さは、東芝機械株式会社製IS30EPN:30トン成形機を用い、厚み1mmのスパイラルフロー金型を用いて、射出圧力=1000kgf/cm²(設定49%)、樹脂温度=320℃、金型温度=135℃、射出時間10秒の成形条件で樹脂組成物を成形し、流動末端までの長さをスパイラルフロー長さとする。

【0014】また、上記のPASにおける曲げ強度F、熔融粘度 η_s 、溶液粘度及び分岐度指数N(以下、N値と呼ぶこともある。)の定義は下記の通りである。曲げ強度Fは、PASを320℃、50kgf/cm²で長さ50mm×2mmにプレス成形後、220℃、2時間アニールしたものを、スパン40mm、テストスピード1.0mm/分で測定した曲げ強度である。

【0015】熔融粘度 η_s は、キャピログラフを用いて、樹脂温度300℃、剪断速度200/sec.、オリフィス半径1mm、オリフィス長さ40mmで測定した粘度である。溶液粘度は、ウベローデ粘度計を用い、測定溶媒が α -クロロナフタレン、測定濃度0.4g/dl、測定温度206℃で測定した粘度である。

【0016】分岐度指数のN値とは、樹脂の熔融粘度 η

(単位: poise) 及び剪断速度 γ (単位: sec^{-1}) に関し、 $\log \eta$ を $\log \gamma$ の関数として $\log \eta = f(\log \gamma)$ で表したとき、下記式で表される値*

$$N = \frac{1 + \left. \frac{\partial \log \eta}{\partial \log \gamma} \right|_{\gamma=200}}{1 + \left. \frac{\partial \log \eta}{\partial \log \gamma} \right|_{\gamma=200}} \dots (5)$$

【0018】(式中、 η_1 は直鎖PASの熔融粘度、 η_2 はN値を求めようとしている分岐PASの熔融粘度、 γ は剪断速度を表す。 $\partial \log \eta / \partial \log \gamma |_{\gamma=200}$ とは、 $\log \gamma$ による $\log \eta$ の偏微分 $\partial \log \eta / \partial \log \gamma$ において、 $\gamma = 200 (\text{sec}^{-1})$ における偏微分値を表す。)

式(5)における、直鎖PASとは、N値を求めようとしている分岐PASと同じ繰り返し単位からなり、さらに共重合体の場合は同じ構成モノマー比率であり、且つ、ある剪断速度(本願の場合は、 $200/\text{s}$)で、N値を求める分岐PASと同じ熔融粘度を持つ直鎖PASを指す。

【0019】なお、 $\log \eta$ を $\log \gamma$ の関数として $\log \eta = f(\log \gamma)$ で表すにあたっては、以下の関係式から、ある剪断速度における熔融粘度値を数点求め、その数点について、最小自乗法等の数学的処理をすることにより関数化することができる。即ち、剪断速度及び剪断応力は、一定のシリンダー及びオリフィスを有するキャピラリーレオメーターを用いることにより、試料をある一定の押出速度で押し出すのに要する荷重から以下の計算式に基づいて得られる値である。

$$\begin{aligned} \text{【0020】・剪断速度} (\text{sec}^{-1}) &= \{4 \cdot (\text{SR})^2 \cdot \text{押出速度} (\text{mm}/\text{分})\} / (10 \times 60 \times R^3) \\ \text{・剪断応力} (\text{dyne}/\text{cm}^2) &= \{\text{荷重} (\text{kg}) \cdot 980 \cdot 10^3\} / \{\pi \cdot (\text{SR}) \cdot 2 \cdot L\} \end{aligned}$$

これらにおいて、SRはシリンダー半径、Rはオリフィス半径、Lはオリフィス長さである。このとき、熔融粘度は、次式により求められる。

$$\begin{aligned} \text{【0021】・熔融粘度} (\text{poise}) &= \text{剪断応力} (d \times N \geq 0.3 \log_{10} (\eta_2) + 0.5 \dots (1), N \geq 1.10 \dots (2) \end{aligned}$$

を満たす。より好ましくは、

$$N \geq 0.3 \log_{10} (\eta_2) + 0.55 \dots (6), N \geq 1.10 \dots (2)$$

さらに好ましくは、

$$N \geq 0.3 \log_{10} (\eta_2) + 0.6 \dots (7), N \geq 1.10 \dots (2)$$

を満たす。

【0025】前記関係式を満たすPASを用いた場合は、従来の分岐PASを用いた場合に比べ、同じ熔融粘度におけるN値が大きく、バリ抑制性能に優れている。従来の分岐PASは、N値を大きくすると、熔融粘度も増大し、結果として成形性悪化、特に射出成形性が悪くなり、実用面で不利であった。前記関係式を満たすPA

*である。

【0017】

【数1】

$10 \times \eta_{\text{ne}} / \text{cm}^2$) / 剪断速度 (sec^{-1})

【0022】

【発明の実施の形態】本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、ポリアリーレンスルフィド(A):20~90wt%と無機フィラー(B):80~10wt%とからなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物であって、前記の方法(a)により測定したバリ量が120 μm 以下であり、前記の方法(b)により測定したウエルド強度が50MPa以上でありかつ前記の方法(c)により測定した厚み1mmのスパイラルフロー長さが100mm以上であることを特徴とする。

【0023】以下、本発明について具体的に説明する。

〔1〕本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物

1. 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の組成

(1) 組成

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物はポリアリーレンスルフィド(A):20~90wt%と無機フィラー(B):80~10wt%とからなる。

【0024】本発明においては、無機フィラーの量は、80~10wt%であることが必要である。好ましくは、70~15wt%である。10wt%未満であると、寸法安定性に劣る。また、80wt%を超えると、流動性が著しく低下すると共に機械的強度が低下する。

(a) 本発明に用いられるPAS

本発明に用いられるPASは、特に制限はなく、再製品を用いることもできるが、以下の関係を満たすPASが好適に用いられる。本発明に好適に用いられるPASは、熔融粘度 η_2 とN値の関係式、

$$N \geq 0.3 \log_{10} (\eta_2) + 0.5 \dots (1), N \geq 1.10 \dots (2)$$

$$N \geq 0.3 \log_{10} (\eta_2) + 0.55 \dots (6), N \geq 1.10 \dots (2)$$

$$N \geq 0.3 \log_{10} (\eta_2) + 0.6 \dots (7), N \geq 1.10 \dots (2)$$

$$N \geq 0.3 \log_{10} (\eta_2) + 0.6 \dots (7), N \geq 1.10 \dots (2)$$

$$N \geq 0.3 \log_{10} (\eta_2) + 0.6 \dots (7), N \geq 1.10 \dots (2)$$

Sを用いた場合は、実用的な成形性を持つ熔融粘度領域において、従来の分岐PASを用いた場合に比べ、優れたバリ抑制性能を示す。

【0026】前記関係式を満たすPASにおけるN値は1.10以上であることが好ましい。より好ましくは1.10~1.50、さらに好ましくは1.20~1.45である。1.10未満のPASを用いると成形時の

バリの低減が十分でなく、1.50を超えるPASを用いると機械的強度、特に靱性が低下することがある。え、熔融粘度が高すぎて成形条件が厳しくなる場合もある。

【0027】また、熔融粘度 η_a は、射出、押出、ゲル成形法等公知の成形法で成形可能な限り特に制限はないが、好ましくは20~1500 Pa·s、更に好ましくは60~1000 Pa·s、特に好ましくは80~800 Pa·sである。20 Pa·s未満のPASを用いる*

$$F \geq 57 \log_{10} (\eta_a) - 60 \cdots (3), F \geq 40 \cdots (4)$$

を満たす。より好ましくは、

$$F \geq 57 \log_{10} (\eta_a) - 55 \cdots (8), F \geq 40 \cdots (4)$$

特に好ましくは、

$$F \geq 57 \log_{10} (\eta_a) - 50 \cdots (9), F \geq 40 \cdots (4)$$

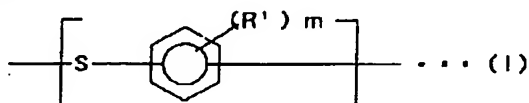
を満たす。

【0029】このようなPASを用いた場合は、従来の熱架橋PAS等を用いた場合に比べ、同じ熔融粘度においてより大きな曲げ強度を示す。本発明に好適に用いられるPASは、曲げ強度は40 MPa以上、好ましくは50 MPa以上、特に好ましくは60 MPa以上である。曲げ強度が40 MPa未満の場合、実用上使用できる用途が著しく狭くなる。

【0030】本発明に好適に用いられるPASは、-Ar-S-（但しArはアリール基）で表される繰り返し単位を70モル%以上含有している。代表的なものは、下記構造式(1)

【0031】

【化1】



【0032】（式中、R¹は炭素数6以下のアルキル基及びアルコキシ基、フェニル基、カルボン酸及びその金属塩、アミノ基、ニトロ基、並びにフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子からなる群から選ばれる置換基であり、mは0~4の整数である。）で示される繰り返し単位を70モル%以上有するPASであり、溶液粘度（ウベローデ粘度計を用い、測定溶媒が α -クロロナフタレン、測定濃度0.4g/dl、測定温度206℃で測定した値）が、0.13~0.50 dl/g、好ましくは0.15~0.45 dl/g、特に好ましくは0.20~0.35 dl/gである。又、本発明に用いられるPASは構造式(1)以外に共重合構成単位として、メタフェニレンスルフィド単位、オルソフェニレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンケトンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンスルホンスルフィド単位、p, p'-ビフェニレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンエーテルスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンメチレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレ

*と、成形が困難、又は成形できても機械的物性、耐熱性等、PASの良好な特性が十分に発現されない恐れがあり、1500 Pa·sを超えるPASを用いると成形が困難、又は成形方法、成形条件の選択幅が非常に狭くなる恐れがある。

【0028】前記関係式を満たすPASは、前記式

(1)及び(2)、好ましくは(6)及び(2)、特に好ましくは(7)及び(2)を満たすうえに、さらに下記

ンクメニルスルフィド単位、ナフチルスルフィド単位などを30モル%未満含んでいても良い。

【0033】(b)本発明に好適に用いられるPASの製造方法

上述した前記の関係を満たす本発明に好適に用いられるPASを製造する方法は、以下のような製造方法が挙げられる。

【0034】すなわち、溶液粘度が0.05~0.25 dl/gであるPASのプレポリマー、該プレポリマーが溶解している溶液又はスラリーのいずれかに分岐剤を添加して、更に必要に応じて重合溶媒及び硫黄源を添加して、230~290℃で縮重合させること、及び重合時の重合溶液が相分離していないことを特徴とする製造方法により製造することができる。

【0035】プレポリマーは、溶液粘度が0.05~0.25 dl/g、好ましくは0.07~0.20 dl/gであり、分岐していないことを除けば、前記関係式を満たすPASと同じ組成を有する。プレポリマーの溶液粘度が0.05 dl/g未満の場合、低分子量のPASも生成するため分子量分布が広くなり、その結果、成形時にガスが発生したり、成形品の耐熱性が低下する恐れがある。プレポリマーの溶液粘度が0.25 dl/gを超えると、PASの高分子量化は進むが、その割にはN値や強度が向上しないため、前記関係式を満たすPASが得られない。

【0036】プレポリマーの製造方法は、例えば本願比較例3の様な公知の直鎖PASの製造方法に準じて良く、任意の溶液粘度のプレポリマーを得るために、重合時間等を適宜設定すれば良い。重合時間は重合助剤や水の有無等により変動するが、通常0.1~4時間、好ましくは0.1~2時間である。0.1時間より短いとプレポリマーの溶液粘度が0.05 dl/g未満になることがあり、4時間を超えると溶液粘度が0.25 dl/gを超えることがある。

【0037】なお、前記のプレポリマーは、上記の特徴を有する製造方法において分岐剤を添加して重合する前

に反応系に存在するPASを意味しており、低分子量のいわゆるオリゴマーに限定されるものではなく、通常ポリマーと見なされる程度の分子量を有するものでもあり得る。前記分岐剤は公知の分岐剤を使用して良く、例えば特開昭56-28217号公報に記載されている、トリクロロベンゼン、トリプロモベンゼン、テトラクロロナフタレン等の3個以上のハロゲン置換基を持つポリハロ芳香族化合物や、ジハロゲン化アニリン、ジハロゲン化ニトロベンゼンが挙げられる。その中でも特に1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼンが好ましい。

【0038】ブレポリマーの繰返し単位のモル数に対する分岐剤の添加割合は、求める分岐度に合わせて定められるが、通常は0.1~1.5モル%、好ましくは0.3~1.2モル%、更に好ましくは0.5~1.0モル%である。分岐剤の添加割合が必要以上に多いと、分岐度が必要以上に大きくなりすぎて、成形性悪化、強度低下が起こることもあり、必要以上に少ないと分岐度が小さく、成形時のバリ抑制性能が劣り、本発明の樹脂組成物に用いた場合好ましくない場合がある。

【0039】重合溶媒は、PASの重合に使用できる公知の溶媒を使用して良く、例えば特開昭56-28217号公報に記載されて有機アミド溶媒が挙げられる。その中でもN-メチル-2-ピロリドン(NMP)が好ましい。重合に際し、重合溶媒が状況に応じて追加される。例えば、ブレポリマーが固体状の場合は、重合を実行できるに足る量、添加すべきであり、溶媒に溶解している場合、若しくはスラリー状の場合は必ずしも重合溶媒を添加する必要はない。

【0040】前記の製造法では、重合溶液中における重合溶媒の存在量は、ブレポリマーの繰返し単位のモル数に対し、モル比で2~20が好ましく、更に好ましくは3~15である。前記硫黄源も公知のものが使用でき、例えば特開昭55-28217号公報に記載されているアルカリ金属スルフィドや、アルカリ土類金属スルフィドが挙げられる。その中でも硫化リチウム、硫化ナトリウムが好ましい。

【0041】重合溶液中に含まれる硫黄源の存在量は、ブレポリマーの繰返し単位のモル数に対し通常、0~10モル%、好ましくは0.9~6モル%である。10モル%を超えると、解重合等の分解反応が進むことがある。更に必要なら水酸化リチウムを、ブレポリマーの繰返し単位のモル数に対しモル比で、0~10、好ましくは1~5添加しても良い。

【0042】重合温度は、重合時の重合溶液が相分離せず、均一相を保つように、230~290℃、好ましくは240~280℃、特に好ましくは250℃~275℃とする。ブレポリマー及び重合中に生成するPASが溶媒に溶解して相分離しない範囲で多段階に変化させても良い。重合時間は特に制限はないが、通常、0.1~

24時間、好ましくは0.5~10時間、特に好ましくは0.5~2時間である。重合時間は、重合温度、触媒等により影響されるが、必要以上に長過ぎても、得られるPASの強度が低下したり、一部PASが分解して低分子量成分が増えたPASが得られることもあり、経済的にも物性面でも不利になる恐れがある。

【0043】前記の重合方法において、重合時の重合溶液の相分離を防ぎ、均一相を保持する方法としては、重合温度を適切に設定する以外に、重合溶液中の重合副成塩を減らすか、水分量を適切に設定することが挙げられる。重合副成塩を減らす方法としては、例えば、水、NMP等の重合溶媒で洗浄したブレポリマーを用いることが挙げられる。

【0044】重合溶液中の水分量は、本発明の効果を阻害しない限り特に制限されないが、反応溶液の重量を100%として10%以内、特に5%以内であるのが好ましい。水分量が10%を超えると、重合溶液が相分離するおそれがある。また、ブレポリマーに分岐剤等を添加した直後の重合溶液中に含まれるジハロ芳香族化合物は、ブレポリマーの繰返しモル数とジハロ芳香族化合物のモル数の総和に対し、30モル%以下であることが好ましく、より好ましくは20モル%以下、特に好ましくは10モル%以下である。

【0045】重合溶液中にジハロ芳香族化合物が多いと、最終的に得られるPASの分子量分布が広くなり、PASの耐熱性が低下したり、重合副生塩が多く発生し、重合溶液が相分離する恐れがある。ジハロ芳香族化合物の存在量が少ない重合溶液を得るためには、ブレポリマーを合成する際、ジハロ芳香族化合物の転化率が、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%より大きくなるまで反応させるか、ブレポリマーを含む溶液から、ブレポリマーを析出させた後、水やNMP等の重合溶媒や塩化メチレン、アセトン等の有機溶媒で十分に洗浄すれば良い。

【0046】重合後が終了した後の反応溶液から、本発明のPASを取り出す方法は公知の方法で良い。例えば水等の相分離剤を添加して冷却させることで、顆粒及び/又は粉末状PASとして取り出す方法、水等の相分離剤を添加し、かつPASが析出しない温度に保持して相分離させ、反応槽の下部からPAS相(液相)で取り出す方法が挙げられる。

【0047】取り出したPASは水、NMP等の有機溶媒で洗浄した後、フラッシュ法で洗浄液を除去する等、公知の方法で精製することができる。

(c) 本発明に用いられる無機フィラー

本発明に用いられる無機フィラーとしては、特に制限はなく、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウムウイスカ、炭化ケイ素ウイスカ、マイカセラミック繊維、ウエストナイト、マイカ、タルク、シリカ、アルミナ、カオリン、クレイ、シリカアルミ

ナ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、炭酸リチウム、二硫化モリブデン、黒鉛、酸化鉄、ガラスビーズ、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、窒化ケイ素、ハイドロタルサイト等が用いられる。これらは単独で用いても、2種以上組み合わせても差し支えない。

【0048】また、これらの無機フィラーと共に各種カップリング剤、例えば、アミノシラン系、メルカプトシラン系、エポキシシラン系等や無機系や有機系の顔料を用いることができる。さらに、特性を損ねない程度に他の樹脂を添加しても良い。2. 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の特徴本発明の樹脂組成物は下記

(1) バリ量

本発明の樹脂組成物は、バリ量が120 μ m以下であることが必要である。好ましくは100 μ m以下、より好ましくは90以下である。120 μ mを超えると精密成形等の精度が要求される用途に適用することができず好ましくない。なお、バリ量は前記(a)に記載した方法により評価した。

(2) ウェルド強度

本発明の樹脂組成物は、ウェルド強度50MPa以上であることが必要である。好ましくは60MPa以上、より好ましくは70MPa以上である。50MPa未満では、機械的強度が低下し好ましくない。なお、ウェルド強度は前記(b)に記載した方法により評価した。

(3) スパイラルフロー長さ

本発明の樹脂組成物は、厚み1mmのスパイラルフロー長さが100mm以上であることが必要である。好ましくは110mm以上、より好ましくは120mm以上である。100mm未満では、流動性が低下し好ましくない。なお、スパイラルフロー長さは前記(c)に記載した方法により評価した。3. 本発明の樹脂組成物の製造方法本発明の樹脂組成物を製造する方法としては、特に制限はないが、好ましくは前記PASと無機フィラー及び必要に応じて各種カップリング剤、安定剤等の添加剤や他の樹脂等を所望の割合で混合し、2軸混練機を用いて押し出すことにより製造することができる。押出機の温度は、通常280~340 $^{\circ}$ Cの範囲で行えばよい。

【11】本発明の成形体

本発明の成形体は、前記の樹脂組成物を射出成形により製造したものである。射出成形の樹脂温度は、通常280~340 $^{\circ}$ Cの範囲で行えばよい。本発明の成形体としては、射出成形品であれば特に制限はなく、各種電気電子部品、機械部品及び自動車部品等を挙げることができる。

【111】本発明のコネクター

本発明のコネクターは、前記の樹脂組成物を射出成形により製造したものであり、少なくとも2つの電気電子機器部品等の部品相互間を電氣的及び機械的に接続するた

めの接続具であって、その形状または構造については特に制限はない。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。なお、評価は次の方法で行なった。

(1) 熔融粘度(η .)

キャピラリーレオメーター(東洋精機社製、キャピログラフI型相当)を用いて、樹脂温度300 $^{\circ}$ C、オリフィス半径1mm、オリフィス長さ40mmの条件下で前述の算出方法により求めた。

(2) 分岐度指数(N値)

各剪断速度における熔融粘度の値を5点以上求め、各々のlog値について最小自乗法によりlog η をlog γ の関数としてlog $\eta=f(\log\gamma)$ を求め、前述の方法により分岐度指数N値を算出した。

(3) 曲げ強度(F)

試料を320 $^{\circ}$ C、50kgf/cm²で長さ50mm×2mmにプレス成形し、220 $^{\circ}$ C、2時間アニールしたものを、スパン40mm、テストスピード1.0mm/分で測定した値。(島津製作所株式会社、精密万能試験機:島津オートグラフIS-5000Bを使用)

(4) バリ量

バリ量は、前記(a)に記載した方法により測定し、評価した。なお、バリ量は万能投影機で測定した。

(5) ウェルド強度

ウェルド強度は、前記(b)に記載した方法により測定し、評価した。

(6) スパイラルフロー長さ

スパイラルフロー長さは、前記(c)に記載した方法により測定し、評価した。

【実施例1】ステンレス製10リットルオートクレーブに、硫化リチウム540.8g、NMP5.1リットル、パラジクロロベンゼン(PDCB)1695.7g、水酸化リチウム5.3g、水318.1gを仕込み、窒素雰囲気下、260 $^{\circ}$ Cまで昇温し、0.5時間反応させ、プレポリマーを合成した。

【0050】プレポリマーを反応液から分離し、NMP次いで水、アセトンを用いて洗浄し、120 $^{\circ}$ C、8時間減圧乾燥した。得られたプレポリマーの溶液粘度は0.14dl/gであった。次いで1リットルオートクレーブに、プレポリマー51.84g、硫化リチウム0.55g、トリクロロベンゼン(TCB)0.73g、水酸化リチウム0.6g、水8.65g、NMP216.32gを仕込み、窒素雰囲気下、260 $^{\circ}$ Cで1時間反応させ(本重合)、ポリマーを合成した。仕込んだ重合成分が重合溶媒に溶解してから重合終了時まで、重合溶液は相分離しなかった。

【0051】重合溶液を冷却して、ポリマーを析出させたのち、遠心分離機で重合溶媒を分離した。得られた重合体をNMP次いで水、アセトンを用いて洗浄し、12

0℃、8時間減圧乾燥した。得られたポリマーの溶融粘度は364 Pa・s、N値は1.49、Fは124 MPaであった。得られた結果を表1に示した。次に、得られたポリマーにエポキシシラン系シランカップリング剤（東レ・ダウコウニング製SH6040）を表1に示した割合で配合した後、2軸混練機を用い、ガラス繊維（旭ファイバーガラス製JAF591）を押出機の下流より投入しながら310℃でベレット化した。得られたベレットについて、バリ、ウエルド強度及びスパイラルフロー長さを評価した。結果を表2に示した。

【実施例2】ブレポリマーに添加する硫化リチウムの量を0.48 g、TCBの量を0.64 gに変えた以外は、実施例1と同様に操作し、ポリマーを合成した。得られたポリマーの溶融粘度は127 Pa・s、N値は1.23、Fは80 MPaであった。得られた結果を表1に示した。

【0052】得られたポリマーを用いた以外は実施例1と同様にベレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【実施例3】ブレポリマーの合成時間を1 hrとして溶液粘度0.17 dl/gのブレポリマーを合成し、次の重合に用いたこと、硫化リチウムの量を0.34 g、TCBの量を0.45 gに変えた以外は、実施例1と同様に操作し、ポリマーを合成した。得られたポリマーの溶融粘度は243 Pa・s、N値は1.30、Fは102 MPaであった。得られた結果を表1に示した。

【0053】得られたポリマーを用いた以外は実施例1と同様にベレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【実施例4】ブレポリマーの合成時間を0.1 hrとして溶液粘度0.11 dl/gのブレポリマーを合成し、次の重合に用いたこと、硫化リチウムの量を0.75 g、TCBの量を0.91 gに変えた以外は、実施例1と同様に操作し、ポリマーを合成した。得られたポリマーの溶融粘度は135 Pa・s、N値は1.33、Fは76 MPaであった。得られた結果を表1に示した。

【0054】得られたポリマーを用いた以外は実施例1と同様にベレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【実施例5】ブレポリマーに、更にチオフェノール0.83 gを加えた以外は、実施例1と同様に操作し、ポリマーを合成した。得られたポリマーの溶融粘度は111 Pa・s、N値は1.18、Fは82 MPaであった。得られた結果を表1に示した。

【0055】得られたポリマーを用いた以外は実施例1と同様にベレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【実施例6】本重合時間を0.5時間にした以外は、実施例1と同様に操作しポリマーを合成した。得られたポリマーの溶融粘度は135 Pa・s、N値は1.33、F

は76 MPaであった。得られた結果を表1に示した。

【0056】得られたポリマーを用いた以外は実施例1と同様にベレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【実施例7】ブレポリマーに添加するTCBの量を0.45 gに変えて、本重合時間を2時間に変えた以外は、実施例1と同様に操作しポリマーを合成した。得られたポリマーの溶融粘度は364 Pa・s、N値は1.32、Fは72 MPaであった。得られた結果を表1に示した。

【0057】得られたポリマーを用いた以外は実施例1と同様にベレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【実施例8】ブレポリマーに添加する水酸化リチウムを0.24 gに変えた以外は、実施例1と同様に操作しポリマーを合成した。得られたポリマーの溶融粘度は236 Pa・s、N値は1.38、Fは104 MPaであった。得られた結果を表1に示した。

【0058】得られたポリマーを用いた以外は実施例1と同様にベレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【実施例9】実施例3で得られたブレポリマーに添加するTCBの量を0.54 gに変えた以外は、実施例1と同様に操作しポリマーを合成した。得られたポリマーの溶融粘度は696 Pa・s、N値は1.44、Fは118 MPaであった。得られた結果を表1に示した。

【0059】得られたポリマーを用いた以外は実施例1と同様にベレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【実施例10】実施例1で得られたポリマーを用い、エポキシシラン系シランカップリング剤（東レ・ダウコウニング製SH6040）を用いなかった以外は実施例1と同様に操作した。結果を表2に示した。

【比較例1】1リットルオートクレーブに、PDCB110.26 g、硫化リチウム34.46 g、TCB1.63 g、水24.53 g、NMP334.21 gを仕込み、窒素雰囲気下、260℃、3時間反応し、ポリマーを合成した。

【0060】ポリマーを反応液から分離し、NMP次いで水、アセトンを用いて洗浄し、120℃、8時間減圧乾燥した。得られたポリマーの溶融粘度は179 Pa・s、N値は1.40、Fは41 MPaであった。得られた結果を表1に示した。得られたポリマーを用いた以外は実施例1と同様にベレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【比較例2】TCBの量を0.69 g、水の量を10.09 gに変えた以外は、比較例1と同様の操作を行なった。得られたポリマーの溶融粘度は245 Pa・s、N値は1.30、Fは58 MPaであった。得られた結果を表1に示した。

【0061】得られたポリマーを用いた以外は実施例1と同様にペレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【比較例3】TCBを添加せず、水の量を10.09gに変えた以外は、比較例1と同様の操作を行なった。得られたポリマーの溶融粘度は100Pa・s、N値は1.01、Fは112MPaであった。得られた結果を表1に示した。

【0062】得られたポリマーを用いた以外は実施例1と同様にペレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【比較例4】260℃で1時間経た後に、TCBを1.63g添加し、更に1時間反応を続けた以外は比較例1と同様に行なった。得られたポリマーの溶融粘度は18*

*9Pa・s、N値は1.34、Fは55MPaであった。得られた結果を表1に示した。

【0063】得られたポリマーを用いた以外は実施例1と同様にペレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【比較例5】ポリマーとして、東レーフィリップス・ベトロケミカル社製M2588を用いた以外は実施例1と同様にペレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【比較例6】ポリマーとして、呉羽化学工業社製フォートロンKPSを用いた以外は実施例1と同様にペレット化し、評価を行った。結果を表2に示した。

【0064】

【表1】

表1

	相分離の有無	分岐剤の有無	加剤 η の有無	$\log_{10}(\eta)$	N値	曲げ強度(MPa)
実施例1	無し	有り	0.14	2.56	1.49	124
実施例2	無し	有り	0.14	2.10	1.23	80
実施例3	無し	有り	0.17	2.39	1.30	102
実施例4	無し	有り	0.11	2.13	1.33	76
実施例5	無し	有り	0.14	2.04	1.18	82
実施例6	無し	有り	0.14	2.13	1.33	76
実施例7	無し	有り	0.14	2.29	1.32	72
実施例8	無し	有り	0.14	2.37	1.38	104
実施例9	無し	有り	0.17	2.84	1.44	118
比較例1	有り	TCB	—	2.25	1.40	41
比較例2	有り	TCB	—	2.39	1.30	58
比較例3	有り	無し	—	2.05	1.01	112
比較例4	有り	TCB	—	2.28	1.34	55

TCB：トリクロロベンゼン

η ：溶液粘度（単位：ディナイト/g）

η_m ：溶融粘度（単位：Pa・s）

【0065】

【表2】

表2

	PPS (重量部)	GF (重量部)	ポリマー 剤 (重量部)	バリ (μm)	ウエルド 強度 (MPa)	SFL (mm)
実施例1	60	40	0.8	75	87	120
実施例2	60	40	0.6	90	64	150
実施例3	60	40	0.6	80	77	135
実施例4	60	40	0.6	85	60	145
実施例5	60	40	0.6	110	65	180
実施例6	60	40	0.6	90	57	145
実施例7	60	40	0.6	90	57	140
実施例8	80	40	0.6	80	83	135
実施例9	60	40	0.6	80	86	100
実施例10	60	40	0	80	80	125
比較例1	60	40	0.6	120	35	138
比較例2	60	40	0.6	100	40	135
比較例3	60	40	0.6	280	85	180
比較例4	60	40	0.6	110	40	135
比較例5	100	68	1.7	110	85	90
比較例6	100	70	1	135	75	200

PPS: ポリアリーレンスルフィド

GF: ガラス繊維 (旭ファイバーガラス製JAF591)

SFL: スパイラルフロー長さ

【0066】

【発明の効果】本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、成形時のバリ発生量が極めて少なく、ウエル*

*ド強度に優れるうえ、流動特性に優れることから、射出成形法による精密成形品の成形材料やコネクタ等の種々の成形品に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

// C08J 5/00

識別記号

CEZ

FI

C08J 5/00

CEZ

(72)発明者 千賀 実

千葉県市原市姉先海岸1番地1

(72)発明者 菅 浩一

千葉県袖ヶ浦市上泉1280

(72)発明者 関 賢治

千葉県袖ヶ浦市上泉1280